



TITLE:

化學反應に依る電子放出現象

AUTHOR(S):

外山, 修

CITATION:

外山, 修. 化學反應に依る電子放出現象. 物理化學の進歩 1936, 10(2): 110-124

ISSUE DATE:

1936-04-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46042>

RIGHT:

化学反応に依る電子放出現象

外 山 修

金属の化学反応に伴ひ金属表面から電子が放出される現象は相當古くから知られてゐたのであるが、其の後光電効果及熱電子現象の研究が異常な發展を遂げたのに比較して、化学反応に依る電子放出現象の研究は實驗的にも從つて又理論的にも實に遅々たる歩みを續けて來た。之は後者が前二者程廣汎な一般性を持たない爲でもあつたらうが、又その研究が非常な實驗的困難を伴ふ事にも原因してゐる。處が最近になつて熱電子の研究で盛名のある O. W. Richardson 及其共同研究者が此の困難と長年闘つた後、遂に實驗的にも亦理論的にも相當纏つた結果を得るに至つた。主として之に就いて御紹介する積であるが、最初に先づ簡單に此の方面の初期の研究を述べる事とする。

Haber 等の研究¹⁾

化学反応に際してその附近の氣相が電導性を帯びる現象に關しては古くから多數の實驗的事實が記録されてゐる。その原因は化学反応の直接又は間接の影響として氣相に帶電粒子(陽イオン、陰イオン或は電子)が生ずるからであるが、此の中電子が放出される場合につき精密な研究を行つたのは Haber 及 Just が最初である。彼等は種々の金属と氣體との反應を研究したのであつて、用ひた氣體は H_2O , COCl_2 , CSCl_2 , HCl , O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 等であり、金属は Cs, Na と K との合金及 Li, K, Cs 等のアマルガムを用ひた。以上の金属は常溫若しくは常溫に近い溫度で液體であるから、之等を低壓の氣體中に流下又は滴下して氣體と反應せしめ、反應の結果放出される電子を周囲の筒形の極に受けて電流を測定したのである。金属滴から放出される帶電粒子が確かに電子であるか、それともより重い陰イオンであるかと云ふ事を決定する爲に磁場を加へてその影響を調べた結果、Cs の場合及 Na と K との合金の場合は弱い磁場により電流が阻止されるから帶電粒子は電子であるが、アルカリのアマルガムの場合は遂に重い陰イオンである事がわかつた。Haber 及 Just は尙金属滴と周囲の極との間の電位差と電子電流との關係を調べてゐるが、極と合金との間の接觸電位差に就て何等考慮してゐない爲に放出電子のエネルギーに關しては精確な事が言へない。

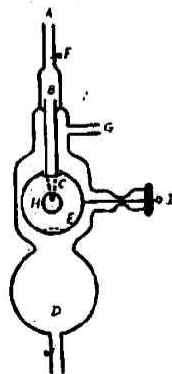
Richardson 等の初期の研究²⁻⁷⁾

其の後 Richardson は上述の Haber 等の研究に非常な興味を抱いて自ら此の方面の研究を始めたのであるが、實驗上の困難は豫想外に大きく、精確な研究結果は漸く最近になつて得られたのである。此處には先づ其の初期の研究として大體1916年頃から1930年頃に互つて發表せられた論文の要點を總括して簡單に述べる事にする。

Haber 等は前述の如く種々の金属を試みたが、Richardson 等は其の中専ら Na と K との液體合金に就て實驗を行つた。反應氣體としては COCl_2 , Cl_2 , H_2O , HCl 等種々のものを用ひたが、 COCl_2 に就き最も詳細に研究した。實驗の方法は Haber 等のものと大同小異である

が、一例として1921年に發表された論文²⁾に掲載の裝置を第一圖に示した。圖に於てAの上方

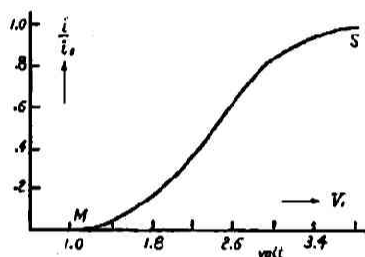
第一圖



に貯へられた Na-K 合金は活栓により適當の速さで A 部へ流下し、之は更に B C 管を経て C の先端から滴下し D 部へ溜まる。E は直徑 5cm の銅製の球狀極で C の先端に生じた合金液滴から放出される電子を受け、I 部に接続してある象限電氣計によりその電流を測定するのである。低壓の瓦斯又は蒸氣は G から装置内に入出せしめる。C の先端は銀鍍金を施し之に接続して F 部から白金線が B C 管に沿つて封入してある。之は C の先端の合金液滴に任意の電位を與へる爲である。H は極 E に穿たれた孔であつて、化學反應に依る電子放出と平行して光電効果の測定を行ふ爲の光の通路である。其の後装置の形狀等は種々改良されたが大體同一機構のものである。反應に使用する氣體の壓は最初の中は液體空氣によりトラップ内に凝縮せしめたものを徐々に蒸發せしめて調節したが、後には装置内を真空ポンプ又は液體空氣で排氣しつゝ毛細管から所要瓦斯を装置内へ流入せしめピラニー壓力計により壓を計算した。

第二圖

COCl_2 ($< 0.001\text{mm}$),
 $i_0 = 2.58 \times 10^{-9}\text{amp.}$



實驗に依り得られた電流と電位差 (合金液滴と周囲の極との間の電位差) との關係を圖示すると大體いづれも第二圖の様な曲線となる。圖に於て i_0 は飽和電流である。此の場合電位差 V_1 は電位差計の讀みから得られる値であるから、兩金屬の接觸電位差 K だけ補正しなければ眞の電位差 V (電流を抑制する方向を正に取る) にならない。即ち

$$V + V_1 = K \quad \dots\dots\dots (1)$$

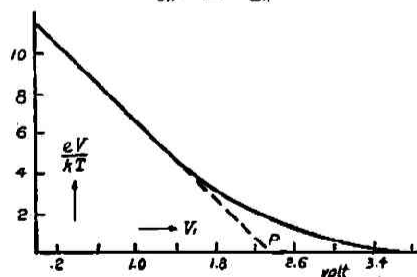
なる關係がある。今化學反應に依り放出される電子のエネルギー分布が Maxwell の法則に従ふものとすれば

電流と電位差との間には次の關係が成立すべき事が理論的に誘導される。

$$i = i_0 \left(1 + \frac{eV}{kT} \right) \exp. - \frac{eV}{kT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

此處に T は絶對溫度、 e は電子の電荷である。故に今 (2) 式が成立するものとして第二圖の如き實驗値から各 i/i_0 に對する eV/kT の値を求むる事が出来る。斯くして得た eV/kT の値と各 i/i_0 に對する V_1 (第二圖) との間には (1) 式から明な如く直線關係が成立すべきである。且つその直線の傾斜は e/kT に等しく、直線が V_1 軸を切る點は $V_1 = K$ でなければならぬ。處が實際に第二圖の如き實測曲線に就き此の關係を調べてみると、何れの場合も第三圖に示した様に電子のエネルギーの小さな部分に於て漸次直線關係から外れて來る事が確められた。然らば斯かる理論式からの違背は如何に解釋すべきか、化學反應により放出される電子のエネルギー分布が本來 Maxwell 的でない故か、或は又 Maxwell 的分布を有するに拘らず何等かの第二次的原因の爲に理論式を満足しないのであるか、その何れかである事は明かであるが、Richardson 等は後者の見解を探りその第二次的原因として次の如きものを挙げた。i) 放出された電子相互間の反撥、ii) 外側の極に於ける電子の反撥、iii) 電子と氣相の瓦斯分子との衝突、iv) 外側の極の構造的缺陷 (合金滴及光の通路等の存在)。故に斯かる第二次的影響を除いて考へれば化學反應により放出される電子のエネルギー分布は本來 Maxwell

第三圖



的であると云ふ事になる。斯く考へて第三圖の直線の傾斜から e/kT 従つて T を求めると、 COCl_2 の場合多くの實驗の結果最後に得られた値は $T=2370^\circ\text{K}$ となつた。 $(\text{Cl}_2$ の場合はより不正確であるが 4900°K なる値を得てゐる)。通常熱電子の場合には此の様に求められた T は大體元の金屬の溫度を與へる。然るに化學反應に依る電子放出に於て得られた T が上の如く大なる事から考へると、此の際放出される電子は反應熱の爲に合金液滴が熱せられて熱電子を生じたものとするのは無理である。此の點に關して更に重要な事は T の値が反應氣體の壓に關係しない事である。換言すれば第二圖に示した電流と電位差との關係は反應氣體の壓に關せず常に殆ど同一形狀の曲線で表はされ(曲線の位置は接觸電位差の變動の爲 V 軸に沿つて左右に動く事があるが曲線の形は殆ど變らぬ)。従つて第三圖の直線部分の傾斜も不變となり殆ど一定の T を與へるわけである。例へば上述の COCl_2 の 2370°K と云ふ値は COCl_2 の壓が約 $10^{-2} \sim 10^{-7} \text{mm}$ と云ふ廣い範圍で變化しても T の値は5%以内で一定して居り、その平均値を取つたものである。斯かる事實は化學反應による電子放出が反應熱に基く第二次的熱電子であると云ふ説を更に力強く否定すると共に、放出される電子のエネルギーは當該反應に特有な或る化學的エネルギーに直接關係してゐるものでなければならぬ事を示してゐる。

次に前述の如く第三圖の直線部分の延長と V 軸との交點 P から接觸電位差 K を決定する事が出来るが、斯くして得られる K の値は氣體の壓共の他種々の實驗條件により始終變動し一定しない。此の事は外側の極の表面に氣相の瓦斯分子或は合金滴の飛沫等が附着する結果として説明する事が出来るが、更に此の K の値が同時に平行して行はれた光電效果に依り決定された値と可成相異する事が見出された。そこで Richardson 等は熱電子に於けると同様合金液滴の表面の不均一性(patchの存在)を假想して此の不一致の説明を試みたのであるが、完全な説明を與へる事は困難であつた。

Richardson 等の最近の研究^{7, 8)}

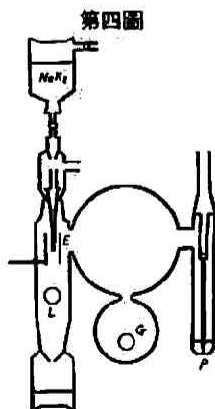
初期の研究の訂正

Richardson 等は1930年頃から更に精密な研究に着手し、下記の22種の氣體に就き詳細な研究を行つた。

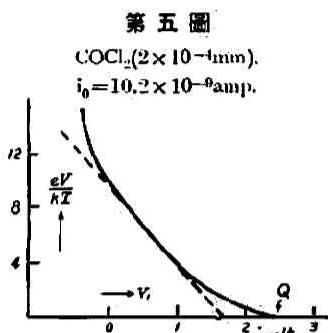
Cl_2 , COCl_2 , NOCl , S_2Cl_2 , $(\text{SCl}_2)_2$, SOCl_2 , SO_2Cl_2 , HgCl_2 , HCl , ClCN , CH_3Cl , Br_2 , HgBr_2 ,
 I_2 , H_2O , H_2O_2 , N_2O , O_3 , H_2S , $(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

合金の方は總て NaK なる組成に相當するもの(77%の K を含む)を使用し、裝置は第四圖の如きものを用ひた。大體以前のものと同一機構であるから詳しい説明は省くが、 E は筒形の極、 G は反應氣體の入口、 L は液體空氣のトラップへの接続、 P はピラー=壓力計である。極 E は球形のものも場合に依り使用した。

・實驗結果として最初に述べなければならぬ事は前述の初期の研究結果に重要な訂正を加へる必要を生じた事である。先づ初期の研究に於ては既に述べた様に、第三圖の曲線が電子のエネルギーの小さな部分に於て漸次直線關係から外れて來るのは種々の第二次原因に基くものと解釋したのであるが、一面に於て $10^{-2} \sim 10^{-7} \text{mm}$ と云ふ廣い氣體の壓の範圍に於て常に全く同形の違背が現れる事は、此の直線關係からの違背がもつと本質的なものではないかと云ふ疑を起させる。處が一方正確に直



線関係を満足するものと思はれてゐた電子のエネルギーの大なる部分に於ても、從來よりも更にエネルギーの大なる部分をよく調べてみると、やはり直線から外れて来る事が漸次わかつて来たのである。即ち i_{f_0} の値から (2) 式に依り求めた eV/kT と V_1 との関係は一般に第五圖



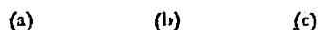
の如き曲線となり、第三圖の直線部分なる観念は單に曲線の中央部の直線に近い部分に対する切線を意味するに過ぎぬ事となつた。換言すれば化学反応に依り放出される電子のエネルギー分布は一般に Maxwell の法則に従はないと云ふ事になる。斯うなると第三圖の P 點から求めた接觸電位差 K の値が光電効果に依り決定された値と一致しない事は寧ろ當然と言はねばならない。然らば眞の P 點 (即ち $V=0$ に對する V_1 の値) の位置は如何にして知る事が出来るか。之は可成困難な問題であつたが、後述の混合瓦斯を反應させた實驗から此の $V=0$ なる點の位置が第五圖の Q である事が確められた。Q は第二圖に於て丁度電流が飽和する點 S に相當する。言ひ換へれば $V=0$ に於て電流が飽和するわけである。 $V=0$ なる點がわかれば (1) 式から直ちに K が求められるが、斯くして求めた K は光電効果から得た値と今度はよく一致して、第二圖の S が確に $V=0$ なる點に相當する事を證據立てた。

電子放出の機構竝に最高速電子のエネルギー

斯くして初期の研究には種々の訂正を要する事となつたが、前述の如く $i_{f_0} \sim V_1$ 曲線 (第二圖) は氣體の壓には殆ど全く影響されず、一つの瓦斯に就て全く特性的なものである以上、電子放出が反應熱に基く第二次的熱電子現象でない事は依然として疑ふ餘地がない。

然らば化学反應に依る電子放出は如何なる機構に基くものであらうか。最も簡単に考へると合金液滴中のアルカリ原子と之に衝突する瓦斯分子中の活性原子 (例へばハロゲン原子) とが反應する場合に、合金内の自由電子が衝突して反應熱を貰つて合金表面から飛出すと云ふ事になる。然しながら今反應が斷熱的に行はれるものとすれば、通常之に要する時間は 10^{-12} 秒程度のものであるに反し、反應熱は 10^{-15} 秒程度の短時間内に周囲の金屬原子の熱運動のエネルギーとして奪ひ去られるから、斷熱的に兩原子が結合してその平衡位置に達する迄に反應熱は逐次周囲に奪ひ去られて仕舞ふだらうと考へられる。従つて此の場合には金屬の自由電子が衝突して反應熱を貰ふ可能性は殆ど無い事になる。故に自由電子が衝突して貰ふエネルギーは斯かる斷熱的な反應のエネルギーでは無くして、次に示す様な所謂 spontaneous な電子的變位のエネルギーでなければならぬ事になる。

今合金内の K 原子と RCl (R は任意の基) なる鹽素化合物の分子とが反應して KCl なる鹽を生じる場合を例に取つて考へて見ると、下に示した様に先づ最初に無極性の中間化合物 $K \cdots Cl \cdots R$ を生じ之が電子的變位を起して有極性化合物 $K^+ Cl^-$ に變ると共に R なる殘基が分離するものと考へる事が出来る。



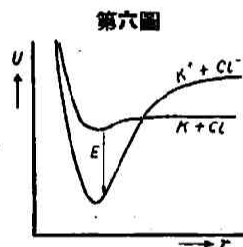
此の (b) なる中間状態は通常或る平均生命 τ_0 の後 (c) に變化するものとすれば、 τ_0 以内に之へ合金の自由電子が衝突し、且つその衝突が有効であれば、(b) \rightarrow (c) なる電子的變位が起り、

衝突した電子は此の電子的變位の瞬間に放出されたエネルギーを貰つて夫々運動速度を増加するであらう。斯くして生じた高速電子が合金の表面に垂直の方向に充分なる分速度を持つ時は合金表面から脱出するであらうと考へられる。通常の状態に於ける金属内の最高速自由電子のエネルギーは Sommerfeld の理論に於ける内部ポテンシャル μ に依り與へられる。^{*} 故に今 (b) \rightarrow (c) なる變化に於て電子が貰ふエネルギーを E とすれば、衝突に依り合金内に生ずる最高速電子のエネルギーは明かに $\mu + E$ である。然るに μ なるエネルギーの電子が合金表面から飛出すには尠くとも合金の仕事函数 ϕ だけのエネルギーを要するのであるから、(3) の如き化学反應の結果、合金表面から飛出す電子のエネルギーの最大値を E_m とすれば、

$$E_m = E - \phi \quad \dots\dots\dots (4)$$

でなければならぬ。處で此の(4)式を見ると E 以外の二つの量は何れもその値が實驗的に求められるものである。即ち ϕ は既に Richardson 等が以前に NaK_2 なる組成の合金に對して 2.5 ± 0.1 volt を得て居り、 E_m は第二圖の如き特性曲線が V_1 軸を切る點 M の V の値から大體之を定める事が出来る。^{**} 故に E の値がわかれば E_m の實驗値が果して(4)式の關係を満足するか否かを確める事が出来る。

其處で今 E の大きさを知る爲に次の如く考察してみる。先づ合金の K 原子と RCl 分子の Cl 原子とが反應する場合の兩原子間の位置エネルギーの關係を、分光學的に研究されたハロゲン化アルカリ分子の場合から類推すると大體第六圖の如く考へる事が出来る。(第六圖の K 及 Cl 等は夫々金属原子及殘基 R に結合された状態のものを意味してゐる)。從つて電子的變位の瞬間に放出されるエネルギー E は K の周囲の金属原子の及ぼす力及び R と Cl との間の結合の強さ等に依り影響される譯であつて、正確にその値を計算する事は殆ど不可能である。併しながら今次の様に E の大體の大きさを見積る事は出来る。即ち先づ簡単な場合として $K + \text{Cl} \rightarrow K\text{Cl} \rightarrow K^+ + \text{Cl}^-$ なる遊離原子の反應に於て得られる電子的變位のエネルギーを考へてみると、是は逆反應 $K^+ + \text{Cl}^- \rightarrow K + \text{Cl}$ に必要なエネルギーに等しいから



$$\frac{e^2}{r^2} + A_{\text{Cl}} - I_K + \dots\dots\dots (5)$$

となる。(e は電子の電荷、 r は $K^+ + \text{Cl}^-$ 結合生成直後の原子間の距離、 A_{Cl} は Cl の電子親和力、 I_K は K のイオン化ポテンシャル)。同様にして(3)の場合を考へると近似的に

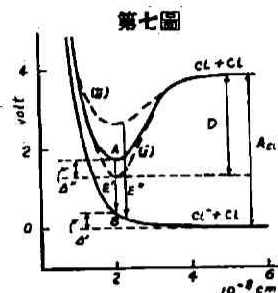
$$E \sim \frac{e^2}{r_1^2} + \frac{e^2}{4(x_0 + r_{\text{Cl}})} + A_{\text{Cl}} - D - \phi \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。 r_1 は K が合金原子なる時の r (collision diameter と見てよい)、 r_{Cl} は Cl^- の半径、 D は RCl 分子の解離熱である。(6)式の第二項は Cl^- が合金表面から r_1 なる距離にある時の静電氣的力、即ち所謂 image force を表はす。 x_0 なる距離は $\phi = e^2/4x_0$ と置いて求められる。(5)式の I_K が(6)式に於ては ϕ に依り置き換へられてゐる譯である。(6)は E の概略の大き

^{*} 實際は μ は絶対零度に於ける最大エネルギーであるが、常温に於ても μ 以上のエネルギーを持つ電子は極めて少数であるから近似的には之等無視してよい。

^{**} 實際の特性曲線は V_1 軸を明瞭に切らず、之に漸近的に接近し所謂「尾」を生ずるが、此の尾は温度の影響等の第二次的原因に基づくものとみて E_m は尾を無視して定める。

さと與へるに過ぎないのであるが、誤差の大部分はDに起因すると考へられる。そこで今RClとしてCl₂を例に取つて此の點を吟味してみると、第六圖の電子的變位に伴ふR-Cl即ちCl



-Cl結合の分解は大體第七圖のA→Bに依り表はされる。點線の曲線(i)は反應するClと合金のKとが∞に離れた場合のCl₂分子のポテンシャル曲線である。Eに關係する瞬間的な分解のエネルギーE'はCl⁻とClとの完全な解離状態とはA'の差を生じるが、此の差A'が大體A''に依り埋合せがつくものと見れば

$$E' \sim A_{\alpha} - D$$

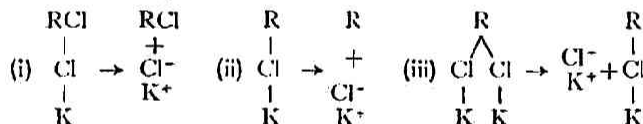
となるから、矢張りEは(6)式により大體表される譯である。

若し又上の例に於てCl₂分子のCl原子が二つとも同時に合金と作用して(3)の(b)に相當する結合を生じる時にはCl原子相互の結合は更に弱められ點線の曲線(ii)の如き位置を取るであらう。併し之等のCl原子が更に同時にCl→Cl⁻なる電子的變位を行ふとは一般に考へられない。故に是等の中の一つがCl→Cl⁻なる變化を行ふ瞬間のエネルギーは大體E''にて表はされる。E''を先と同様に近似的に

$$E'' \sim A_{\alpha} - \frac{1}{2}D$$

と見れば此の場合も(6)式のDとしてCl₂分子の解離熱の $\frac{1}{2}$ を取る事により大體Eの大きさを見積る事が出来る。

一般に活性原子を二個含む氣體分子例へばRCl₂なるものを考へてみると、此の場合Cl→Cl⁻なる電子變位には次の三種類が考へられる。



(i) 及 (ii) は二個のCl原子が二段に反應する場合、(iii) は三個のCl原子が金属と同時に即ち一段に反應する場合である。従つて(6)式のDとして(i)の場合はRCl=RCl+Clの解離熱、(ii)はRCl=R+Clの解離熱、(iii)は先のCl₂の場合と同様にRCl₂=R+2Clの解離熱の $\frac{1}{2}$ を使用して夫々の場合のEを大體見積る事が出来る。

第 一 表

氣 體	E _m (obs.) (volt)	E-φ (volt)		
		一段反應	二段反應の第一段	二段反應の第二段
NOCl	2.6	2.9	—	—
COCl ₂	2.5 ₂	2.7 ₅	1.1 ₀	4.4 ₀
Cl ₂	2.8 ₀	3.2 ₇	2.0 ₁	4.5 ₈
Br ₂	1.7 ₀	2.9 ₈	2.0 ₀	3.9 ₈
I ₂	1.5 ₀	2.6 ₂	1.8 ₈	3.3 ₈

以上の如き方法で概算したEを用ひて先の(4)式の關係を調べてみると何れの氣體に就ても充分満足すべき結果が得られた。第一表は其の二、三の例を掲げたものであつて、E_mの實測値は何れも太字のE-φの値と充分なる一致を示してゐる。尙此の表に於ても明かなる如く、

一般に E_m なるエネルギーを持つ電子は常に一段反應若しくは二段反應の第一段に起因するものであつて、二段反應の第二段に基くものは見當らない。その原因は二段反應の第一段に於て生じた RCl は一般に或る運動のエネルギーを以て合金表面から飛散し、從つて之が又合金表面に戻つて反應する機會は非常に乏しい爲である。此の事は獨りエネルギー E_m なる電子にのみ當嵌るばかりでなく、後述の如く放出される電子の總てを通じて二段反應の第二段に起因するものは全く見當らないのである。

同一の活性原子を共通に含む氣體例へば鹽素化合物に就ては(6)式の E は先づ r_1 と D の函数と見る事が出来る。その中 r_1 は大體に於て一定のものと看做せば E は D のみに關係する事となる。從つて(4)式を合せ考へる時は

$$E_m + D \sim \text{const.} \dots \dots \dots (7)$$

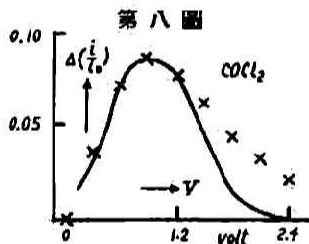
なる關係が成立すべきである。此の關係も實際に成立する事が確められたのであつて、第二表はその鹽素化合物に於ける例を示したものである。

第二表

氣體	$E_m(\text{obs.})(\text{volt})$	$E_m + D(\text{volt})$
NOCl	2.6 ₀	4.2 ₅
COCl_2	2.5 ₃	4.3 ₆
Cl_2	2.8 ₀	4.0 ₆
S_2Cl_2	1.5 ₀	4.0 ₂
HgCl_2	0.7 ₅	3.9 ₇
SOCl_2	1.9 ₀	4.2 ₅
SO_2Cl_2	2.6 ₃	4.1 ₅

放出電子のエネルギー分布並に電子群の解析

化學反應により放出される電子の最高速のものエネルギーは以上の如くして大體理論的に解析する事が出来るが、然らば放出される電子全體のエネルギー分布はどう云ふ性質を持つて



$$Ae^{-k(V-V_m)^C} \dots \dots \dots (8)$$

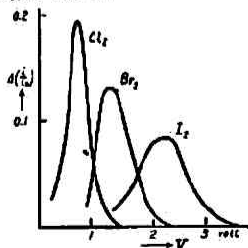
V_m は曲線の極大點の V の値、 A 、 k 及 C は何れも恒數である。 COCl_2 の外に NOCl 、 Cl_2 等の反應力の強い氣體は第八圖によく似たエネルギー分布を示し、從つてそのエネルギー分布曲線は何れも(8)によりて近似的に表され、常に $C \sim 2$ である。之に反し反應力の弱い氣體にあつては(8)はエネルギー分布曲線の極大値から右半分の領域に於てのみ適用され、且つ $C \sim 1$ となる事が見出された。

第九圖は三種のハロゲンのエネルギー分布の比較を示し、第十圖はエネルギー分布曲線が二つの極大値を持つ例である。後者の例は放出される電子が明かに二種類の群からなる事を示し

あるだらうか。之を調べるには放出電子の特性曲線即ち $i/i_0 \sim V$ 曲線(第二圖の如きもの)を V に就て微分すればエネルギー分布曲線が得られる。第八圖* は COCl_2 の場合のエネルギー分布を示したものであつて、その著しい特徴は曲線の形が殆ど完全な對稱を持つ事である。從つて同時に \times 印で示されてある Maxwell 的分布(曲線の左半部に一致する様に計算したもの)とは明かに相違し、近似的に次の實驗式によりよく表される。

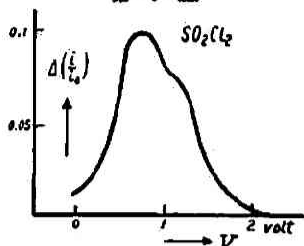
第九圖

Br_2 及 I_2 の曲線は夫々 V 軸に沿つて 0.7 及 1.1 右方へ移動してゐる。



* 電流を抑制する方向の電壓を V の正に取つてあるから、 V と V_1 とは方向が反對になつてゐる。

第十圖



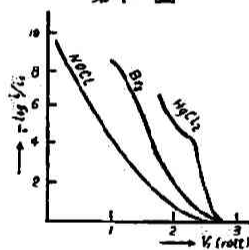
てゐる。その中の一群が一段反應に基くものであり、他が二段反應の第一段に起因するものである事は前に述べた處から明かである。一般に合金と反應する活性原子を二個含む氣體分子の場合には後述の如く常に斯かる二種類の電子群が混合して來るのであるが、第十圖の如く之が明瞭に現れるのは兩者の数が大體同程度で、且つ兩者のエネルギーが相當異なる場合に限られる。従つて一般にはエネルギー分布曲線から電子群の解析を行ふ事は先づ不可能である

と言はねばならない。

然らば電子群の解析は如何にして行ふか、それには以下述べる種々の方法を適當に併用して目的を達する事が出来るのである。

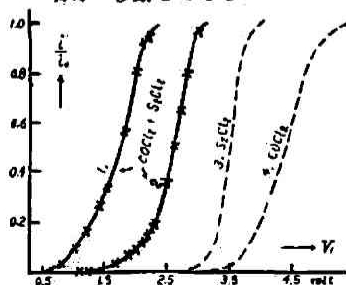
先づ觀察に依つて二種類の電子群の存在を識別する上に最も便利な方法は $\log i/i_0$ と V_i との曲線を描く事である。其の際異なる電子群の存在は曲線に現れる彎曲點或は屈曲點等により可成鋭敏に示される。此の方法が合理的な事は放出電子が (8) 式の如きエネルギー分布を持つ事から大體根據づける事が出来るのであるが其の詳細は省略する。第十一圖は此の方法に依る二、三の例を示したものであつて、 NOCl の如く活性原子として唯一個の鹽素原子を含むものは唯一種の電子群を生じ、従つてその $\log i/i_0$ 曲線は圖の如く滑かな曲線となるが、活性原子を二個含む氣體の場合は、先に述べた様に常に一段反應に基く第一の電子群と二段反應の第一段に基く第二の電子群とが存在し、 $\log i/i_0$ 曲線に圖の如き異常を生じる。 $\log i/i_0$ 曲線が $V=0$ から出發して V_i 軸に沿つて長く寝る程 E_m は大となるから、曲線の傾き具合で大體 E_m の大小は見當が附く。従つて一段反應及二段反應の解離熱が既知なる時は、曲線に現れる二種の電子群が夫々何れの反應に基くかと云ふ事を定める事が出来る。然し $\log i/i_0$ 曲線の方法に於ても、二種の電子群の中一方が非常に少い時、兩者のエネルギーが非常に接近してゐる時、又はエネルギーの低い種類のものが少量混合してゐる様な場合には觀察により見分ける事は困難である。

第十一圖



第十二圖

曲線2, 3及4の位置は V_i 軸に沿つて夫々0.5, 1.5及2.8右方へ移動してゐる。



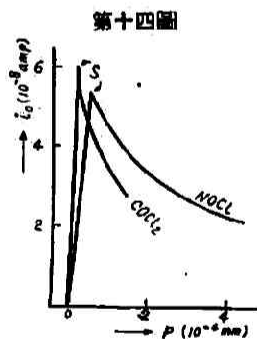
二種の電子群の混合比を定量的に求めるには二通りの方法がある。その第一は化學反應による電子放出の加算的性質を利用する方法である。と言つた丈ではわかり難いが、第十二圖に就て説明すると、1及2の曲線に沿つた實測値は二種の氣體を既知の割合に混合した場合の電子電流の實測値であり1と2は氣體の混合比が異なる。1及2の曲線は夫々の氣體の分壓に相當する飽和電流 i_0 と夫々の特性曲線3及4を用ひて、兩氣體の電子電流が加算的に混合氣體の場合の電流として現れるものとして計算したものである。明かに實測値と理論曲線とは完全に一致し、化學反應に依る電子電流は加算的の性質を持つ事が確められた。次に第十二圖の混合氣體の場合の電子電流

に就き前述の $\log i/i_0$ 曲線を求めてみると第十三圖の様になる。二種の氣體の電子群の中 S_2Cl_2 から生ずる電子群は $COCl_2$ に基くものに比してエネルギーが低い (第十二圖参照) のであるから、 $\log i/i_0$ 曲線のエネルギーの大なる部分 (曲線の左上の部分) は殆ど $COCl_2$ に基く電子群のみとなる筈である。其處で此の部分と純粹の $COCl_2$ の時の $\log i/i_0$ 曲線 (點線で描いたものと) 比べてみると、曲線の形は全く一致するが位置は相互にズレを生じてゐる。此のズレの程度は S_2Cl_2 と $COCl_2$ との混合比に關係し、定量的に次の關係が成立すべき事が簡単に證明出来る。

$$\log \frac{i}{i_0} = \log \left(\frac{i'}{i_0'} \right) - \log \left(\frac{i''}{i_0''} + 1 \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

此處に i, i_0 は混合瓦斯の場合の合成電流及その飽和値を意味し、' は $COCl_2$ 、'' は S_2Cl_2 を指す。即ち垂直のズレの大きさ d は (9) 式の右邊の第二項に相當し、從つて之から i''/i_0'' を求める事が出来る。以上は混合瓦斯の場合であるが、單一瓦斯の場合に於ても二種の電子群が明瞭に $\log i/i_0$ 曲線に現れ、且つエネルギーの大なる方の電子群と略々同様な電子電流を與へる様な比較曲線 (第十三圖の點線の曲線) が得られる場合には、此の方法を用ひて二種の電子群を定量する事が出来る。

上記の方法を適用し得ない場合には電子得率を求めてその値から二種の電子群の定量的解析を行ふのである。電子得率とは合金と反應した活性原子例へば Cl 一個に就き得られる電子電流を意味する。之を求めるには飽和電流 i_0 と氣體の壓 p との間に一般に第十四圖の様な關係



がある事を利用するのである。即ち i_0 は一般に或る點 S (大體 $10^{-5}mm$ 程度の壓に相當す)迄は p に比例して増大し、 S から先は急激に對數曲線の様な形で減少する。種々の理由から此の S 點は丁度合金液滴の表面が反應生成物の單分子層で覆はれる點に相當すると考へられる。故に今種々の氣體につき合金滴の滴下速度等の實驗條件をすべて一定に保つて夫々の S 點を定めたならば、 $(i_0)_S$ は電子得率に比例する量となる。故に簡単な瓦斯例へば $NOCl$ につき一度眞の電子得率を計算しておけば、他の瓦斯の得率は $(i_0)_S$ の比から直ちに求められる。併しながら斯くして得られる電子得率は一般には二種の電子群を包含する全體

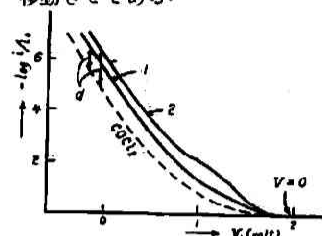
としての得率であつて之を合成得率 (Y) と呼び、之に對し夫々の電子群に固有の得率を固有得率 (C) と名附ける事にする。固有得率は一般には直ちに求められない量であるが、幸ひ自由電子が反應に際し受取るエネルギー E と C との間には次の様な實驗的關係が成立する事が認められたので此の式を用ひて C を求める事が出来る。

$$C = Ae^{-\frac{E}{kT}} \quad (A, B \text{ は恒數}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

以上述べた方法で得られた C, Y を用ひて電子群を定量するには次に述べる關係を利用するのである。今單位時間に合金と反應する活性原子の數を N とし、その中一段反應に屬するものを αN (α は分數) とすれば、二段反應の第一段に屬するものは $(1-\alpha)N$ となる。從つて

第十三圖

點線の曲線及 2 の曲線の位置は曲線 1 と $V=0$ が一致する様に移動させてある。



$$i_0 = i_0' + i_0'' = C'aN + C''(1-a)N \quad (11)$$

$$Y = \frac{i_0}{N} = C'a + C''(1-a) \quad (12)$$

' は一段反応, '' は二段反応を意味する. 一方に於て二段反応の速度と一段反応の速度との比を R と置けば, 二段反応の第二段は電子放出には関係がない故

$$R = \frac{2(1-a)}{a} \quad (13)$$

である. 従つて (11), (12) 及 (13) の関係から

$$R = \frac{2(C' - Y)}{(Y - C'')} \quad (14)$$

$$Y = \frac{C'}{\frac{1}{2}R + 1} + R \frac{C''}{R + 2} \quad (15)$$

$$\frac{i_0''}{i_0'} = \frac{1}{2} \frac{C''}{C'} R = \frac{C''(C' - Y)}{C'(Y - C'')} \quad (16)$$

が得られる. 之に依つて問題の i_0''/i_0' が求められるばかりでなく, R が計算出来るのは興味ある事である. 第三表は以上の如くして得られた鹽素化合物の C 及 Y の値を示し, 第四表は

第 三 表

気 体	分 解 機 構	D(kcal)	E(kcal)	C×10 ⁵	Y×10 ⁵
S ₂ Cl ₂	S ₂ Cl + Cl	58	105	0.45	0.45
	$\frac{1}{2}[S_2 + 2Cl]$	48	115	2.3	
	S ₂ + Cl	38	—	—	
SOCl ₂	SOCl + Cl	65	98	0.05	0.10
	$\frac{1}{2}[SO + 2Cl]$	54	109	0.87	
	SO + Cl	43	—	—	
HgCl ₂	HgCl + Cl	74	89	0.013	≥0.01
	$\frac{1}{2}[Hg + 2Cl]$	53	110	1.1	
	Hg + Cl	32	—	—	
SO ₂ Cl ₂	SO ₂ Cl + Cl	45	118	2.8	5.0
	$\frac{1}{2}[SO_2 + 2Cl]$	35	128	15.	
	SO ₂ + Cl	25	—	—	
COCl ₂	COCl + Cl	80	83	0.002	2.5
	$\frac{1}{2}[CO + 2Cl]$	42	121	5.8	
	CO + Cl	4	—	—	
Cl ₂	Cl + Cl	58	105	0.43	12
	$\frac{1}{2}[Cl + Cl]$	29	134	31.	
	Cl	0	—	—	
NOCl	NO + Cl	38	125	10.	10

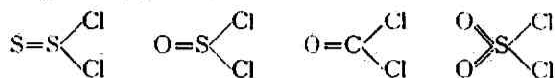
第 四 表

気 体	C'/C''	i ₀ ''/i ₀ '	R
S ₂ Cl ₂	5.1	ca 20 (obs.)	200
SOCl ₂	8.7	ca 1 (obs.)	20
HgCl ₂	85	20 (obs.)	3000
SO ₂ Cl ₂	4.0	3 (obs.)	20
COCl ₂	2900	0.0006 (calc.)	3
Cl ₂	72	0.02 (calc.)	3

C'/C'', i₀''/i₀' 及 R の間の関係を示したものである. 是等の結果から歸納し得る二, 三の事柄に就て述べると, 先づ注目すべきは一般に R>1 なる事である. ハロゲンに就て比べてみると Cl₂ にあつては僅かに R≈3 であるが, Br₂ の R は約500である. 之は原子間の距離が後者に於て大きくなる爲と思はれる. 第四表の鹽素化合物の中では HgCl₂ の R が特に大きい事が目

立つが, 之も HgCl₂ 分子が直線形を爲し二個の Cl 原子が非常に離れてゐる爲であらう. 之に

反し他の分子は何れも次の様な形を爲す故、



R の値は夫程大きくないのであると思はれる。次に COCl_2 の如きは $\log i/i_0$ を取つても滑かな曲線を示すに拘らず(第十三圖の點線の曲線)、矢張り二種類の電子群を含む事が斯かる結果からよくわかる。即ち嚴密に唯一種の電子群のみからなる場合は NOCl の如く活性原子が唯一個含まれてゐる場合に限ると云ふ事になる。

電子放出の理論的考察

以上述べた通り、化学反応による電子放出の機構、最高速電子のエネルギーの持つ意義、放出電子のエネルギー分布の特異性並に二種類の電子群の存在と、その定量的解析等の問題は實驗結果の詳細なる解析に依つて先づ一通り解決する事が出来た譯である。此處に残る問題は然らば如何にして種々の氣體の特性曲線を理論的に説明出来るかと云ふ事である。之は又更に換言すれば、放出される電子は何故 Maxwell の分布と異なる特異なエネルギー分布を持つかと云ふ問題にもなる。之に對して Richardson 等は先づ電子放出に關して出来る丈一般的な理論的考察から出發して漸次實驗結果を説明し得る様な形の理論式を誘導した。以下之に就いて簡単に述べる。

先づ最初に (3) の (b) なる中間的勵起状態が自由電子の衝突により (c) なる状態に安定化される有効衝突回数を Cl 原子一個に就き求めて見る。今斯かる自由電子に依る第二種の衝突の有効衝突面積を Q とすれば Q は自由電子が最初に所有してゐたエネルギー W と、(b)→(c) なる瞬間的變化により電子に賦與されるエネルギー E とに關係する量である。次に單位時間に合金表面の單位面積に到達する自由電子の中、其のエネルギーが W と W+dW の間にあるものの數を $n(W)dW$ とし、更に (b) なる状態の平均生命を τ (之も E の函數と考へられる) とすれば、(W, W+dW) なる範圍のエネルギーの電子に依る有効衝突回数は反應する Cl 原子一個に就き

$$\tau(E)Q(W, E)n(W)dW$$

となる。故に總ての自由電子に就ては

$$\tau(E) \int_0^\infty Q(W, E)n(W)dW \quad \dots\dots\dots (17)$$

となる。

(17)式は結局(3)の (b)→(c) なる變化により E なるエネルギーを受取る電子の數を Cl 原子一個に就き表したものであるが、是等の電子の中更に合金表面から飛出すものは尠くとも次の條件を満足するものでなければならぬ。

$$W+E \geq A \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$v \geq \sqrt{\frac{2}{m}A} \quad \dots\dots\dots (19)$$

此處に A は靜止電子を合金内から外部の真空中へ取出すに要する仕事、v は合金表面に垂直の方向の電子の分速度、m は電子の質量である。(18)の條件を満足するものゝ中で更に (19) を満足するものゝ數(分數)は

$$\frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}} \right)$$

であるから、結局 Cl 原子一個に就き合金表面から放出される電子の数、即ち電子得率 C は次の如くなる.*

$$C = \frac{1}{2} \tau(E) \int_{A-E}^{\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}}\right) Q(W, E) n(W) dW \quad \dots\dots (20)$$

(20)式に於て $n(W)dW$ なる量は Sommerfeld の自由電子に関する理論に依り次式で與へられる。

$$n(W)dW = \frac{8\pi m}{h^3} \frac{W dW}{e^{(W-\mu)/kT} + 1} \quad \dots\dots (21)$$

h は planck の恒数、 μ は前にも述べた通り、金属内の自由電子の持つ最大エネルギー(正確には絶対零度に於ける最大値)である。(21)式を(20)式に代入し、更に近似關係を用ひて簡単にすると

$$C \approx \frac{4\pi m}{h^3} \tau(E) \int_{A-E}^{\mu} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}}\right) Q(W, E) W dW \quad \dots\dots (22)$$

となる。若し合金液滴と外側の極との間に抑制電圧 V をかける時は極に到達する電子数は當然減少して

$$\frac{4\pi m}{h^3} \tau(E) \int_{A-E+V}^{\mu} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}}\right) Q(W, E) W dW \quad \dots\dots (23)$$

となる。今エネルギー分布函数を $N(V)$ とすれば、 $N(V)dV$ は C 個の電子の中 $(V, V+dV)$ なる範圍のエネルギーを持つものゝ數の C に對する比を表す故、(23)式を V に就き微分して C にて除し

$$N(V)dV = \frac{1}{C} \frac{4\pi m}{h^3} \tau(E) \left(1 - \sqrt{\frac{A}{A+V}}\right) (A-E+V) Q(E, A-E+V) dV \quad \dots\dots (24)$$

なる關係が得られる。これで見ると放出電子のエネルギー分布は結局 Q なる函数に依り定められる事がわかる。然らば Q は具體的に如何なる形の函数であらうか。之は嚴密には困難な問題であらうが、最初に述べた様に兎に角 Q は自由電子の衝突に依り勵起状態の分子が安定化される確率に關係する量である。従つて少くとも次の性質を持つ函数でなければならぬと考へられる。(i) W の總ての正數値に對して Q は常に正の實數である。(ii) $W=0$ に於ても Q の値は有限でなければならぬ。(iii) W が餘り大なる時は衝突時間が短くなり衝突の有効率はや當然減少する。従つて $W \rightarrow \infty$ と共に $Q \rightarrow 0$ となる。(iv) 恐らく 0 から E 附近に互る W の値を越えては Q はかなり小さなものとなるであらう。斯かる性質を具備する簡単な函数を考へてみると。

$$\tau e^{-k(W/E)^m} \quad \dots\dots (25)$$

となる。此處に k, m は何れも單なる恒數を表し、 τ は面積のデメンジョンを有し Q に面積のデメンジョンを持たず爲の恒數である。處が更に逆の反應即ち自由電子の衝突により勵起される場合を併せ考へ、顯微鏡的可逆性の原理を用ひて(25)を修正すると次の如くなる。

$$Q(W, E) = \tau \frac{W+E}{E} e^{-k(W/E)^m} \quad \dots\dots (26)$$

之を(22)、(24)に代入すると結局電子得率及エネルギー分布函数は次式で與へられる。

* 實際は更に透過係數を乗じなければならぬが、此の影響は小さいから近似的には無視してもよい。

$$C = \frac{B(E)}{E} \int_{A-E}^{\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}}\right) W(W+E) e^{-k(W/E)^m} dW \dots (27)$$

$$N(V)dV = \frac{1}{C} \frac{B(E)}{E} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{A+V}}\right) (A-E+V)(A+V) e^{-k(A-E+V/E)^m} dV \dots (28)$$

此處に

$$B(E) = \frac{4\pi m}{h^3} \gamma \tau(E) \dots (29)$$

である。以上は $E < A$ なる場合であるが、若し $E \geq A$ なる時は放出される電子は何れも $E-A$ 以上のエネルギーを有し、従つて $V=0$ から $V=E-A$ 迄の範囲の抑制電壓は何等効果がない。故に $V=E-A$ なる點を零として抑制電壓の読み（之を V' とする）を取れば上と同様にして次式を得る。

$$C = \frac{B(E)}{E} \int_0^{\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{W+E}}\right) W(W+E) e^{-k(W/E)^m} dW \dots (30)$$

$$N(V')dV' = \frac{1}{C} \frac{B(E)}{E} \left(1 - \sqrt{\frac{A}{E+V'}}\right) V'(E+V') e^{-k(V'/E)^m} dV' \dots (31)$$

(28)又は(31)のエネルギー分布函数は前に實驗的に求めた $J(V)/dV$ なる量に外ならない。故に是等の理論式が實驗的に得られたエネルギー分布を表し得る様に理論式の恒数を定めてみると (m, k, A 及 E は何れも e の筈にあるから 2%以内の正確さで之等を決定する事が出来る)。

$$m=2, \quad k=31.9, \quad A=5.00(\text{volt}) \dots (32)$$

なる値が總ての氣體に共通して當嵌る事がわかつた。又斯くして定められた E の値は第五表に示した様に $E_m(\text{obs.}) + \phi = E(\text{calc.})$ として求められた實驗値とよく一致してゐる。更に上記の如くして得られた NaK_2 合金に對する $A=5.00(\text{Volt})$ なる値は、純粹の K に對する $A=4.3$ 及純粹の Na に對する $A=5.7$ と比較して極めて妥當な値である。尙此の事は $A-\phi=\mu$ なる關係から得られる μ に就ても言へるのであつて、第六表に是等の關係が示してある。

第 六 表

金 属	$\phi(\text{volt})$	$\mu(\text{volt})$	$A(\text{volt})$
K	2.2 ₅	2.0 ₁	4.2 ₆
Na	2.4 ₆	3.2 ₄	5.7 ₀
K_2Na	2.5 ₀	2.5 ₀	5.0 ₀

第 五 表

氣 體	$E_m + \phi(\text{volt})$	$E(\text{calc.})(\text{volt})$
Cl_2	5.3 ₀	5.15
NOCl	5.1 ₀	5.05
COCl_2	5.0 ₅	4.90
S_2Cl_2	4.0 ₀	3.80
HgCl_2	3.2 ₅	3.00
Br_2	4.2 ₀	4.35
I_2	4.0 ₀	3.90

次に(32)の値を用ひて(27)又は(30)を計算すると、 C を B の函数として表す事が出来る。之を C の實驗値と比較して B を求めると第七表の如き値を得る。(第七表の氣體は唯一種若しくは主として一種の電子群を與へるものを選んである)。 B は本來 (29) 式に依

り與へられる量であるが、之に含まれてゐるものは最初に述べた様に合金表面に於て勵起状態にある活性原子の實際の平均生命である。今自由電子の衝突が無い場合の平均生命を τ とし、

第七表

気 体	E(volt)	B(E)	D(volt)
Cl ₂	5.15	ca 3.7 × 10 ⁻³	2.46
NOCl	5.05	2.9 × 10 ⁻³	1.65
COCl ₂	4.90	2.2 × 10 ⁻³	2.83
S ₂ Cl ₂	3.80	2.2 × 10 ⁻²	2.52
HgCl ₂	3.00	7.7 × 10 ⁻¹	3.20
CICN	4.75	2.6 × 10 ⁻³	1.52
Br ₂	4.20	3.6 × 10 ⁻³	0.97
HgBr ₂	3.40	> 4.6 × 10 ⁻¹	2.74
I ₂	4.00	6.3 × 10 ⁻³	0.77
(OH) ₂	4.60	0.76 × 10 ⁻³	2.04
O ₃	3.80	0.14 × 10 ⁻³	1.05

自由電子による第二種の衝突の間の時間、即ち $\tau_0 = \infty$ なる時の τ を τ' とすれば明かに次の関係がある。

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau'} \quad (33)$$

此の τ' は次の様にして求める事が出来る。今合金と反應する活性原子一個に就き τ なる時間内に得られる有効衝突回数を N とすれば、(17) 及 (21) の兩式から近似的に

$$N(E) = \frac{8\pi m}{h^3} \tau(E) \frac{E^2}{2k} \quad (34)$$

となる。従つて

$$\tau'(E) = \frac{\tau(E)}{N(E)} = \frac{h^3}{4\pi m} \frac{k}{E^2} \frac{1}{\tau} \quad (35)$$

となり、(29)、(33) 及 (35) から

$$B(E) = \frac{1}{\frac{h^3}{4\pi m} \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_0} + \frac{E^2}{k}} = \frac{\frac{k}{E^2}}{1 + \frac{\tau}{\tau_0}} \quad (36)$$

となる。今第七表を見ると、 B の値は E が大なる時は餘り變化がなく大體 10^{-3} 程度のものであるが、 E が小さくなり、且つ D が大きくなると急に増大してゐる。之は(36)の關係から考へて τ_0 が E の減少及 D の増加に伴ひ著しく増加する爲であると思はれる。即ち先の(3)式に於て、(b)→(c)なる安定化の反應は電子的變位のエネルギー E が大きい程起り易く、反對に活性原子 Cl と殘基 R との間の結合が強い程電子的變位が妨げられる事がよくわかる。

それでは τ_0 及 τ' の大きさは實際に何の位のものであらうか。之は近似的に次の様にして見積る事が出来る。今自由電子に依る第二種の衝突の平均有効衝突面積を q とすれば

$$q(E) = \frac{\int_0^\infty Q(W, E) n(W) dW}{\int_0^\infty n(W) dW}$$

なる故(17)及(21)により

$$\begin{aligned} N(E) &= q(E) \tau(E) \int_0^\infty \frac{8\pi m}{h^3} \frac{W dW}{e^{(W-\mu)/kT} + 1} \\ &\sim \frac{8\pi m}{h^3} \frac{\mu^2}{2} q(E) \tau(E) \end{aligned} \quad (37)$$

(34)と(37)は同一量を表す故之を等しと置いて次式が得られる。

$$\tau = \frac{k}{E^2} \mu^2 q(E) \dots \dots \dots (38)$$

此の關係を(36)に入れると τ_0 は次の如く表される。

$$\tau_0(E) = \frac{h^3}{4\pi m \mu^2} \frac{B(E)}{k/E^2 - B(E)} \frac{1}{q(E)}$$

種々の金属蒸氣と電子との第一種若しくは第二種の衝突に於ける q の値は大體 10^{-15}cm^2 程度のものである。故に今此の値を用ひて任意の氣體例へば $\text{NOCl}(E=5.05 \text{volt})$ の場合の τ_0 を上式から概算すると

$$\tau_0 \sim 0.36 \times 10^{-17} \text{sec.}$$

即ち τ_0 は大體 10^{-17}sec の程度のものとなる。次に第二種衝突の間の時間 τ' は(38)を(35)に代入して再び $q \sim 10^{-15} \text{cm}^2$ と見れば

$$\tau'(E) = \frac{h^3}{4\pi m \mu^2 q(E)} \\ \sim 2 \times 10^{-15} \text{sec.}$$

となる。故に τ_0 が E 及 D の關係で大きくなつても實際の平均生命は 10^{-15}sec. 程度より大きくはならない事がわかる。

以上述べた結果から我々は一般に次の様に言ふ事が出来やう。即ち上に述べた様な氣體と金属とが反應して有極性化合物を造る様な不均一系反應に於ては中間に不安定な無極性結合を生じ、此の中間的勵起状態は通常 10^{-15}sec. 程度の時間の後、最後の有極性結合に變化する。無論此の間に金属の自由電子の衝突に依る安定化も行はれるが、斯かる第二種の衝突の間隔は通常勵起状態の平均生命の100倍近い時間を要するからその役割は非常に小さいものである。然しながら勵起状態の電子的變位に伴ふ氣體分子の分解に要する仕事が大なる場合には安定化は短時間内には自然に起り得ず、主として自由電子の衝突に依つて遂行される事になる。

結 尾

以上述べた處に依つて化學反應に基く電子放出現象に關する Richardson 等の實驗的並に理論的研究の概要を御紹介した積である。個々の氣體に就ての詳細な記述は紙面の都合上全部割愛したから夫々原文を参照され度い。

化學反應に依る電子放出と云ふ古くして新しい研究領域に斯くして確固たる基礎と體系を與へた Richardson 等の功績は寔に偉とすべきであるが、一方に於て更に今後の研究に俟つ問題も決して尠くはないのである。例へば Richardson 自身も述べてゐる如く、化學反應に依る電子放出と光電効果との相似性の問題、殊に其の溫度に依る影響、熱電子に於けるが如き Schottky 効果、或は又 shot 効果の吟味等は實に將來に残された重要なテーマと言はねばならない。

(昭和11年3月)

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) Haber, F. u. Just, G., Ann. Physik, 30, 411 (1909), 36, 308 (1911); Z. Elektrochem., 16, 275 (1910). | 5) Richardson, O. W. & Brotherton, M., Proc. Roy. Soc. [A], 115, 20 (1927). |
| 2) Richardson, O. W., "Emission of Electricity from Hot Bodies," 293 (1916). | 6) Richardson, O. W. & Grimmer, L. G., Proc. Roy. Soc. [A], 130, 217 (1930). |
| 3) Richardson, O. W., Phil. Trans. [A], 222, 1 (1921). | 7) Dennisoff, A. K. & Richardson, O. W., Proc. Roy. Soc. [A], 132, 22 (1931). |
| 4) Brotherton, M., Proc. Roy. Soc. [A], 105, 468 (1924). | 8) Dennisoff, A. K. & Richardson, O. W., Proc. Roy. Soc. [A], 144, 46; 145, 18; 146, 524 (1934); 148, 533; 150, 495 (1935). |